

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-142801

(43)Date of publication of application : 03.06.1997

(51)Int.Cl. C01B 3/00  
F25B 17/12  
H01M 8/04

(21)Application number : 07-307307

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.1995

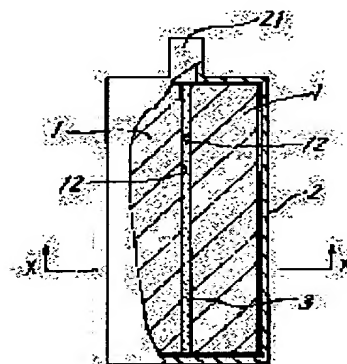
(72)Inventor : NISHIMURA KOICHI  
FUJITANI SHIN  
YONEZU IKURO

(54) VESSEL WITH HYDROGEN-OCCLUDED ALLOY MOLDING HOUSED THEREIN AND METHOD OF HOUSING THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent hydrogen gas flow into the subject molding from lowering by securing the flow channel of hydrogen gas to the molding housed in a vessel, to absorb the stress of the volume expansion of hydrogen-occluded alloy, and to raise the packing rate of the alloy in the vessel.

SOLUTION: Plural hydrogen-occluded alloy moldings are put into a vessel, and hydrogen gas-permeable sheets 3 are sandwiched between these moldings 1. Each of the sheets 3 is placed in between the moldings 1 adjacent to each other from one end of the vessel 2 to the other end and thus made to communicate with both the inlet/outlet 21 for hydrogen gas. The sheet 3 is made of a porous material having buffering effect, thus enabling the stress developed by the volume expansion of the hydrogen-occluded alloy to be absorbed onto the sheets 3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 1 4 2 8 0 1

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 3/00

C 0 1 B 3/00

A

F 2 5 B 17/12

F 2 5 B 17/12

P

H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/04

J

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-307307

(22) 出願日 平成7年(1995)11月27日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 西村 康一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋  
電機株式会社内

(72) 発明者 藤谷 伸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋  
電機株式会社内

(72) 発明者 米津 育郎

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋  
電機株式会社内

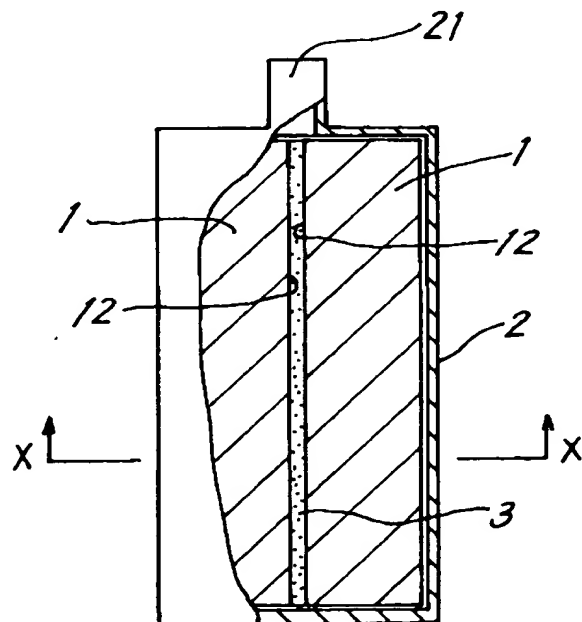
(74) 代理人 弁理士 丸山 敏之 (外2名)

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金成形体を収容した容器及びその収容方法

(57) 【要約】

【課題】 容器に収容された成形体の水素ガスの流路を確保することにより、成形体への水素ガスの流量の低下を防止し、又、水素吸蔵合金の体積膨張による応力を吸収する。更に、容器への水素吸蔵合金の充填率を高める。

【解決手段】 複数の水素吸蔵合金成形体を容器に入れ、成形体 1 と成形体 1 との間に水素ガス透過性のシート 3 を挟むようにしたものであり、該シート 3 は、隣接する成形体 1 と成形体 1 との間に容器 2 の一方の端部から他方の端部に亘って配備し、シート 3 が水素ガス出入口 21 に連通するようにしたものである。水素ガス透過性のシート 3 を緩衝作用を有する多孔質材料で構成すると、水素吸蔵合金の体積膨張によって発生する応力をシート 3 により吸収することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素ガス出入口(21)を具え、複数の水素吸蔵合金成形体(1)を収容した容器(2)であって、隣接する成形体(1)と成形体(1)との間に一方の端部から他方の端部に亘って水素ガス透過性のシート(3)を配備し、該シート(3)を水素ガス出入口(21)に連通させていることを特徴とする水素吸蔵合金成形体を収容した容器。

【請求項2】 水素ガス透過性のシート(3)は、緩衝作用を有する多孔質材料で構成されることを特徴とする請求項1に記載の容器。

【請求項3】 複数の水素吸蔵合金成形体(1)を容器(2)に収容する方法であって、成形体(1)と成形体(1)との間に水素ガス透過性のシート(3)を挟み、該シート(3)を成形体と共に容器(2)に収容することを特徴とする水素吸蔵合金成形体の容器への収容方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素吸蔵合金成形体の容器への収容に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、水素がヒートポンプ、燃料電池等のエネルギー源として利用されており、この水素を貯蔵、輸送する方法として、水素を吸蔵及び放出する水素吸蔵合金の利用が図られている。水素吸蔵合金の利用方法として、水素吸蔵合金鋳塊を粉砕した粉末を容器に充填し、該容器に水素を充填して貯蔵、輸送等を行ない、又、該容器から水素を放出させて、前記ヒートポンプ、燃料電池等に供給することが知られている。容器の単位容積当りの水素吸蔵／放出量を増大させるために、水素吸蔵合金の容器への高密度の充填が望まれる。そこで、水素吸蔵合金鋳塊を粉砕して得られる粉末を、単に容器に詰め込むのではなく、予め粉末を結着剤と混合して圧縮成形して成形体を作製し、該成形体を容器に収容する方法も採用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 水素吸蔵合金は、水素の吸蔵によって体積が膨張する。従って、成形体を容器に収容する際に、成形体の外径と容器の内径をほぼ同一とすると、膨張によって水素ガスの流路が塞がってしまう。そこで、図8に示す如く、成形体(c)の外径を容器(2)の内径よりも小さくし、成形体と容器との間に水素ガスが十分に流通できる程度の隙間(4)を確保する必要がある。

【0004】 しかしながら、成形体の体積を小さくすると、容器内に占める水素吸蔵合金の充填量が低下し、水素吸蔵／放出量が低下する。又、成形体の体積を小さくした場合、外周面に近い水素吸蔵合金は、水素ガスと接触するが、成形体の中心に近い水素吸蔵合金には十分に水素ガスが流通しないため、水素吸蔵合金の全体的な利

用を図ることができない。

【0005】 本発明は、容器に収容された成形体の水素ガスの流路を確保することにより、成形体への水素ガスの流量の低下を防止し、又、水素吸蔵合金の体積膨張による応力を吸収することを目的とする。更に、容器への水素吸蔵合金の充填率を高めることを目的とする。

【0006】

【課題を解決する為の手段】 上記課題を解決するために、本発明に於いては、複数の水素吸蔵合金成形体を容器に入れ、成形体(1)と成形体(1)との間に水素ガス透過性のシート(3)を挟むようにしたものであり、該シート(3)は、隣接する成形体(1)と成形体(1)との間に容器(2)の一方の端部から他方の端部に亘って配備し、シート(3)が水素ガス出入口(21)に連通するようにしたものである。成形体(1)と成形体(1)との間に配備した水素透過性のシート(3)は、水素ガスの流路となる。従って、成形体(1)が水素を吸蔵して体積膨張しても、該シート(3)を通じて水素ガスは流通し、水素ガス流量の低下は抑えられる。又、水素ガス透過性のシート(3)を緩衝作用を有する多孔質材料で構成すると、水素吸蔵合金の体積膨張によって発生する応力をシート(3)により吸収することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明に於いては、使用する容器(2)の材質、形状、大きさは、特に限定されず、従来と同様のものを使用することができる。成形体(1)も、公知の製造方法によって作製することができる。

【0008】 水素ガス透過性のシート(3)として、多孔性の材料から構成されるシート、例えば、濾紙、ガラス繊維濾紙、ウレタン多孔体、スポンジ等を使用することができる。尚、該シート(3)を緩衝作用を有する材料で形成すると、水素吸蔵合金成形体(1)が水素を吸蔵した際に発生する応力を緩衝、吸収することができるため特に望ましい。

【0009】 成形体(1)(1)間にシート(3)を挟む具体例として、円柱状の成形体を縦方向に2分割して半円柱状の成形体(1)(1)を作製し、分割された平面(12)(12)を削り落とし、図1乃至図3に示す如く削られた面間にシート(3)を挟んで組み立て、円柱状にして、容器(2)に収容することができる。ここで、分割された平面を夫々削るのは、シート(3)を挟んで組み立てた際に、成形体(1)(1)が円柱状になるようにするためである。例えば、分割された平面を両方とも削る必要はなく、片方の平面だけを削ることもできる。又、最初から半円柱状の成形体(1)を作製してもよい。図4は、シート(3)の厚さをx、容器(2)の内径をaとしたとき、容器内径に対するシート(3)の厚さの比(x/a)と水素吸蔵合金の容器内充填率との関係を示すグラフである。図4では、容器内径に対するシート(3)の厚さの比(x/a)を横軸、

容器内充填率を縦軸に示している。尚、「容器内充填率」は、容器(2)を内容積V、水素吸蔵合金の重量をm、水素吸蔵合金の密度を $\alpha$ としたとき、 $m/\alpha V$ で示される。又、シート(3)の厚さがゼロのときの容器内充填率は、成形体(1)の水素吸蔵合金充填率に一致し、これは、成形体(1)の体積をV'、水素吸蔵合金重量をm'、水素吸蔵合金の密度を $\alpha'$ としたとき、 $m'/\alpha' V'$ で示される。図4より、シート(3)を厚くするにつれて、容器(2)に充填できる水素吸蔵合金の量が減少し、吸蔵できる水素の量が減少する。従って、シート(3)の厚さは、所望の容器内充填率を維持できる程度に調整することが望ましい。

【0010】或いは又、図5に示す如く、容器(2)の軸方向の長さ比べて短い円柱状の成形体(10)を夫々半円柱状に分割し、分割された面を夫々削って、シート(3)を挟み、容器(2)に収容することもできる。更に、合金膨張に伴う容器への応力緩和を重要視する場合、図6に示す如く、図1及び図2に示した成形体の外径を容器(2)の内径よりも少し小さくして、成形体(1)の周囲をシート(30)で包むこともできる。

【0011】尚、図では、容器(2)の断面形状を円形としているが、必要に応じて矩形等にすることもできる。この場合、容器(2)の断面形状に合わせて、成形体(1)を矩形等にすればよい。

#### 【0012】

【実施例】本発明の効果を調べるために、まず、以下の方法によって水素吸蔵合金の成形体を作製した。

#### 成形体の作製

合金 希土類-Ni系

結着剤 PTFE(4フッ化エチレン)

混合比 合金:PTFE=9:1(重量比)

合金と結着剤を混合し、1500kg/cm<sup>2</sup>で成型後、370℃で2時間焼成して、円柱状の成形体を作製する。

【0013】上記方法により作製した水素吸蔵合金の成形体を用いて、本発明の供試成形体(a)と、比較のために従来の成形体を2種類(供試成形体(b)(c))作製した。

#### 供試成形体(a)の作製(本発明例)

上記条件により、直径22mm、高さ10mmの円柱状成形体を多数個作製した。この成形体を夫々直径を通る平面で2つに縦割りして半円柱状の成形体を作製し、半円柱状の成形体間に1mmのガラス繊維濾紙のシート(3)を挟めるように、夫々の成形体の分割された平面を0.5mmずつ削った。これら成形体の削られた平面間にガラス繊維濾紙のシート(3)を挟んで、供試成形体(a)を作製した。尚、本実施例では、1つの容器に対して1枚のシート(3)を使用している(図5参照)。

#### 供試成形体(b)(c)の作製(比較例)

上記成形体の作製条件により、直径22mm、高さ10mmの円柱状成形体を多数個作製し、供試成形体(b)とした。又、同様の作製条件にて供試成形体(b)よりも小径

の成形体(直径19mm、高さ12mm)を多数個作製し、供試成形体(c)とした。

【0014】供試成形体(a)(b)(c)を、ステンレス鋼製の容器(2)に積層して収容する。該容器(2)は、外径25.4mm、内径22.1mm、内部の長さ150mmの円筒状であり、一方の端部に水素ガスの出入口(21)が突設形成されている。供試成形体(a)(b)(c)は、容器(2)内に夫々14段ずつ縦に積まれた。図5は、本発明の供試成形体(a)を容器に収容した場合の縦断面図であって、図では、成形体を5段積んだものを示している。図5の横断面図は、図1の横断面図である図2と同様である。又、図7は、供試成形体(b)を収容した容器(2)の断面図であって、成形体(b)は、外径が容器(2)の内径とほぼ同一であるため、水素ガスは容器(2)と成形体(b)との間を殆んど流通することができない。更に、図8は、供試成形体(c)を収容した容器(2)の断面図である。成形体(c)は、外径が容器(2)の内径よりも小さく作製されているため、容器(2)と成形体(c)の間には、隙間(4)が形成されている。

#### 20 【0015】比較実験

供試成形体(a)(b)(c)を収容した容器(2)に、夫々容器内との圧力差が1.5atmとなるように調圧した水素ガスを注入し、成形体の水素吸収量と、水素流量及び容器内圧との関係を測定した。測定結果を表1に示す。

#### 【0016】

【表1】

成形体	水素吸収量 (wt%)	水素流量 (Nℓ/min・kg)	容器内圧 (kg/mm <sup>2</sup> )
(a)	① 0.41	6.7	1.1
	② 0.99	5.0	1.9
	③ 1.31	3.5	2.5
(b)	④ 0.30	5.5	0.9
	⑤ 0.51	4.2	1.4
	⑥ 0.96	1.3	5.2
(c)	⑦ 0.48	8.0	0.0
	⑧ 0.80	5.9	0.0
	⑨ 1.20	3.8	0.8

【0017】水素吸収量を横軸、水素流量を縦軸として、表1の測定結果をプロットすると、図9に示すグラフが得られた。尚、図9中の①乃至⑨は、表1中の①乃至⑨に対応している。図9より、従来の供試成形体(b)は、水素吸収量の増加に反比例して水素流量が低下していることが判る。これは、水素吸収量の増加に伴って、

水素吸蔵合金が膨張して成形体の体積が増大し、水素ガスの流路が狭まるためである。又、供試成形体(c)については、水素吸収量が少ない段階では、容器(2)と成形体(c)との間に形成された隙間(4)によって、水素ガスの流路が確保されているため、水素流量は、本発明の供試成形体(a)よりも高い状態を維持している。しかしながら、水素吸収量が増大(特に水素吸収量 1.0 wt% 以上)して、成形体(c)の体積膨張が進むと、隙間(4)が成形体(c)によって塞がり、水素ガスの流路が狭まって、水素流量が低下することが判る。それに対して本発明の供試成形体(a)は、水素吸収量の増大に伴う水素流量の低下が少なく、水素吸収量が成形体重量の約 1.2 wt% となるまで、水素ガスの流路が安定して確保されていることが判る。又、通常、水素吸蔵合金は、燃料電池等では、水素吸収量が 1.35 ~ 1.4 wt% となるまで、水素ガスを吸収させて使用する。本発明の供試成形体(a)は、特に水素吸収量が約 1.0 wt% を越えても、安定して水素を吸収することができるため、従来の成形体(b)(c)よりも優れている。又、供試成形体(a)は、成形体が 2 分割されているため、水素ガスとの接触面積が従来の円柱状の成形体に比べて大きく、水素吸蔵合金と水素ガスとの反応速度は、供試成形体(b)(c)よりも速いと考えられる。

【0018】次に、水素吸収量を横軸、容器内圧を縦軸として、表 1 の測定結果をプロットすると、図 10 に示すグラフが得られた。尚、図 10 中の①乃至⑨は、表 1 中の①乃至⑨に対応している。図 10 より、従来の供試成形体(b)は、水素吸収量にほぼ比例して容器内圧が増大していることが判る。これは、水素吸蔵合金が水素を吸蔵して体積膨張する際に発生する応力が、直接容器(2)に加わっているためと考えられる。又、従来の供試成形体(c)は、容器(2)と成形体(c)との間に隙間(4)があるため、水素吸収量が約 1.0 wt% に至るまでは、水素吸蔵による成形体(c)の体積膨張分は、隙間(4)に広がり、容器(2)には殆んど加わらない。しかしながら、更に水素の吸蔵が進んで、その吸収量が約 1.0 wt% を越えると、成形体(c)と容器(2)が接触し、それ以降は、供試成形体(b)と同様に、水素吸収量の増大にほぼ比例して、容器(2)に内圧が加わっていることが判る。本発明の供試成形体(a)は、供試成形体(b)に比べて、内圧の増加量が極めて小さく、又、水素吸収量が約 1.3 wt% を越えると、供試成形体(c)よりも容器(2)に加わる内圧は小さくなる。初期の段階で、容器(2)に加わる内圧が大きくなるのは、成形体と容器(2)が最初から接触しているためであって、その後、内圧が殆ど増加しないのは、成形体間に挟まれたシート(3)が、水素吸蔵合金の体積膨張による応力を緩衝、吸収しているためであ

る。又、上述の通り、通常、水素吸蔵合金への水素吸収量が 1.35 ~ 1.4 wt% となるまで、水素を吸蔵させて使用する。本発明の供試成形体(a)は、水素吸収量が増大しても、殆ど容器(2)に加わる内圧が変化しないため、従来の成形体(b)(c)に比べて特に優れている。

#### 【0019】

【発明の効果】本発明の水素吸蔵合金の成形体を収容した容器によれば、水素吸蔵合金が水素を吸蔵して成形体(1)が体積膨張しても、水素透過性シート(3)が水素ガスの流路を確保するため、水素流量の低下を抑えることができる。又、水素透過性シート(3)を緩衝作用を有する材料にて形成すると、成形体が体積膨張しても、水素ガスの流路が確保され、又、成形体の体積膨張に伴う応力を緩衝、吸収できるため、容器に加わる内圧を減少させることができる。又、成形体の体積膨張によって容器に加えられる内圧が減少するから、水素吸蔵合金の充填率を高くすることができる。

【0020】上記実施例の説明は、本発明を説明するためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明を限定し、或は範囲を減縮する様に解すべきではない。又、本発明の各部構成は上記実施例に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能であることは勿論である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の水素吸蔵合金の成形体を収容した容器の一部断面図である。

【図 2】図 1 の線 X-X に沿う矢視断面図である。

【図 3】成形体とシートとの組み立てを示す斜視図である。

【図 4】シート厚さの比( $x/a$ )と容器内充填率との関係を示すグラフである。

【図 5】本発明の他の実施例を示す断面図である。

【図 6】本発明の更に異なる実施例を示す断面図である。

【図 7】供試成形体(b)を収容した容器の断面図である。

【図 8】供試成形体(c)を収容した容器の断面図である。

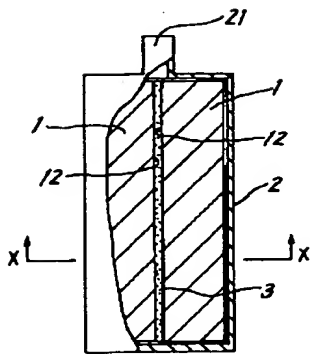
【図 9】水素吸収量と水素流量との関係を示すグラフである。

【図 10】水素吸収量と容器内圧との関係を示すグラフである。

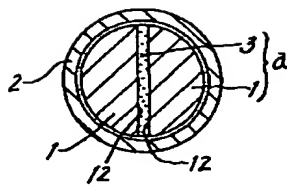
#### 【符号の説明】

- (1) 成形体
- (2) 容器
- (3) シート

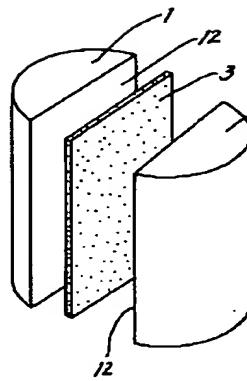
【図 1】



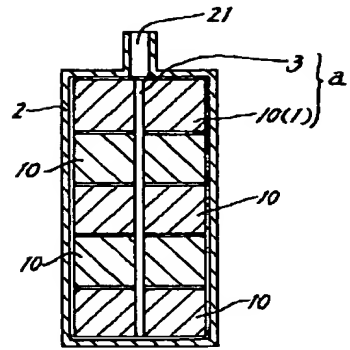
【図 2】



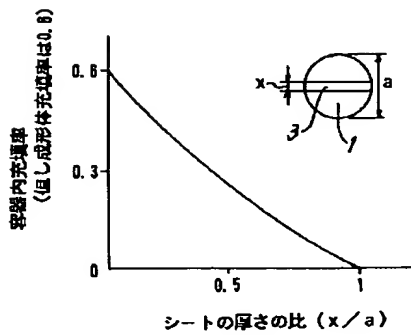
【図 3】



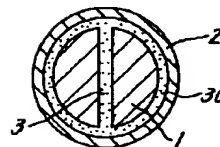
【図 5】



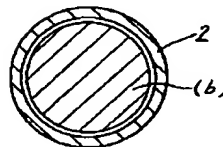
【図 4】



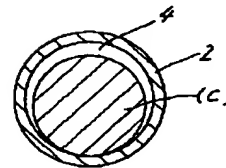
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【図 10】

【図 9】

